

Rec'd PCT/PTO 15 APR 2005 中華醫學會

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/531641

(19) 世界知的所有權機關
國際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月29日(29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035497 A1

(51) 國際特許分類⁷: C03C 3/087, 3/097, 13/02, C08K 7/14,
B29B 11/16, B29C 70/10, C04B 14/42 // B29K 309/08

Shiga (JP). 杉山 基美 (SUGIYAMA,Motoyoshi) [JP/JP];
〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本
電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013170

(74) 代理人: 江原省吾, 外(EHARA,Syogo et al.); 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目15番26号
江原特許事務所 Osaka (JP).

卷之三

(22) 國際出版日: 2003年10月15日(15.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-299865

特願2003-175411 2002年10月15日(15.10.2002) JPN
特願2003-175699 2003年6月19日(19.06.2003) JPN
特願2003-175699 2003年6月20日(20.06.2003) JPN

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電
気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐 2 丁目
7 番 1 号 Shiga (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田中 俊克
(TANAKA,Toshikatsu) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県
大津市 晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式
会社内 Shiga (JP). 西堀 真治 (NISHIBORI,Shinji)
[JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐2丁目7番
1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 望月 浩樹
(MOCHIZUKI,Hiroki) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大
津市 晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 國際調查報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCT gazetteの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

2004/035497 A1

(54) Title: GLASS COMPOSITION AND GLASS FIBER

(54) 発明の名称: ガラス組成物およびガラス繊維

(57) Abstract: Glass fibers which are made of a glass composition comprising, in terms of mol%, 50 to 60% SiO₂, 0.1 to 10% Al₂O₃, 20 to 45% MgO+CaO+SrO+BaO, 0.5 to 20% TiO₂, 0.1 to 10% ZrO₂, and 0 to 2% Li₂O+Na₂O+K₂O and having a BaO/CaO molar ratio of from 0.3 to 1.6.

(57) 著要: 本発明のガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 50~60%、 Al_2O_3 0. 1~10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}$
 $+ \text{SrO} + \text{BaO}$ 20~45%、 TiO_2 0. 5~20%、 ZrO_2 0. 1~10%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0~2%、 BaO/CaO がモル比で0. 3~1. 6の組成を有するガラス組成物からなる。

明細書

ガラス組成物およびガラス纖維

技術分野

本発明はガラス組成物およびガラス纖維に関する。

背景技術

従来、 ZrO_2 又は TiO_2 は、ガラス纖維に使用されるガラスの耐アルカリ性、耐酸性又はガラスの機械的強度を向上させる成分であることが知られている。しかしながら、 ZrO_2 又は TiO_2 を多量に含むと、ガラスの失透温度が高くなり、200～800個の小孔を底に開けたブッシングと呼ばれる白金製のポットを用いて紡糸する際に、ブッシングの底に失透物が析出し、ブッシングからのガラスフィラメントの引き出しが妨げられ、糸切れが発生しやすくなる。

また、一般にガラス纖維を工業的に大量生産するには、纖維化に適正な温度、いわゆる紡糸温度（融液粘度が 10^3 ポイズとなる温度）で紡糸する必要がある。すなわち、融液粘度で $10^{2.5}$ ポイズとなる温度、いわゆるガラス纖維化可能温度を超える温度ではガラスフィラメントが切れて紡糸することはできない。また、紡糸温度よりも低い温度では、ガラスの粘度が高くなりすぎてブッシングからガラスフィラメントを引き出しにくくなる。

しかし、たとえ紡糸温度であっても、ブッシングの底に失透物が析出すると、ブッシングからのガラスフィラメントの引き出しが妨げられ、糸切れが発生しやすくなる。

したがって、 ZrO_2 又は TiO_2 を多量に含むガラス纖維を、失透物が析出することなく、工業的に大量生産するためには、ガラスの失透温度（ T_y ）が紡糸温度（ T_x ）を越えず、かつ、その差（ $T_x - T_y$ ）が少なくとも70°C以上となる特性を有するようにガラスの失透温度を下げる必要となる。

ZrO_2 又は TiO_2 を多く含有しながら、ガラスの失透温度を低下させ、紡糸温度と失透温度との差が70°C以上となるガラス組成物として、ガラスの失透性を

抑制する成分であるアルカリ金属酸化物を含有させたガラス組成物（例えば、特許文献1参照）や、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 等を含有させたガラス組成物が開示されている（例えば、特許文献2～4参照。）。

特許文献1：特開平5-85767号公報

特許文献2：特開平10-120438号公報

特許文献3：特公平8-25771号公報

特許文献4：特許第2617632号公報

ところで、近年北米の寒冷地方を中心に橋などの大型コンクリート構造物の老朽化が進んでおり、問題となっている。すなわち、寒冷地方では、橋に雪、雨等が降って、橋が凍結すると、融雪剤を多量に使用して、雪や氷を溶かすため、橋のコンクリート補強材として使用されている鉄筋が、融雪剤中の塩化物イオンによりさびつき、補強材としての強度が低下し、コンクリートが急激に老朽化している。

また、日本においてもトンネル等のコンクリート壁に亀裂が入り、鉄筋がさびて、コンクリートの破片がはがれ落ちるなど、大事故の原因となる虞があることが指摘されている。

このため、土木建築業界では、さびつきによるコンクリートの急激な老朽化を促進させる鉄筋の代替材が注目されており、例えば、ガラス繊維や、ガラス繊維を樹脂で固めたFRPロッド等がその代替材として検討されている。これらの用途に用いられるガラス繊維は、強いアルカリ性を示すコンクリートに埋没されるため、耐アルカリ性を有し、大型のコンクリート構造物を支えるための機械的強度が必要となる。

特許文献1に開示されたガラス組成物は、耐アルカリ性及びガラスの機械的強度を維持するために、 ZrO_2 と TiO_2 を多量に含有し、また紡糸時の失透を抑制するために、アルカリ金属酸化物を多量に含有している。しかし、このガラス組成物は、アルカリ金属酸化物を多量に含有するため、ガラスからアルカリ金属イオンが溶出しやすく、ガラスの構造が徐々に破壊され、ガラス繊維が強度劣化を起こすことが指摘されている。また、FRPロッドの補強材として用いる場合には、ガラスから溶出したアルカリ金属イオンによりガラス繊維とマトリックス樹脂との接着が阻害され、FRPロッドの機械的強度が低下するという問題も有している。

また、特許文献2～4に開示されたガラス組成物は、耐アルカリ性を向上させるために、 ZrO_2 及び TiO_2 を多量に含有し、また紡糸時の失透を抑制するために、 Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有する。しかし、 Nb_2O_5 や La_2O_3 は、非常に高価な成分であり、また、 SiO_2 等からなるガラス骨格構造を大きく歪ませるため、ガラスの弾性率は向上するものの、ガラスが脆くなり引張強度が著しく低下する。そのため、 Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有するガラス組成物からなるガラス繊維は、材料単価が高くなり、また、大きい応力の加わる大型コンクリート構造物の補強材としては、好適でない。

発明の開示

本発明の目的は、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくく、樹脂との接着性が良好でガラス繊維強化樹脂の補強材として好適なガラス組成物及びガラス繊維を提供することである。

本発明者等は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 BaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を必須成分とし、 BaO/CaO の比率を適正にし、アルカリ金属酸化物を2モル%以下に抑えることによって、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくく、樹脂との接着性が良好でガラス繊維強化樹脂の補強材として好適なガラス組成物及びガラス繊維が得られることを見出し、本発明として提案するものである。

すなわち、本発明のガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有することを特徴とする。

また、本発明のガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラス組成物からなることを特徴とする。

また、本発明は、上記のガラス纖維を補強材として用いたガラス纖維強化樹脂、ガラス纖維強化熱硬化性樹脂、FRPロッド、ガラス纖維強化樹脂管、下水管、シートモールディングコンパウンド、バルクモールディングコンパウンド、ガラス纖維強化熱可塑性樹脂を提供する。

また、本発明は、上記のガラス纖維を用いたガラスクロス、このガラスクロスを補強材として用いたセメント系材料の補修材を提供する。

本発明のガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するため、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくく、樹脂との接着性が良好でガラス纖維強化樹脂の補強材として好適である。すなわち、 TiO_2 と ZrO_2 を含有するため、耐アルカリ性及び耐酸性に優れるとともに、 CaO に対する BaO のモル比が適切であるため、アルカリ金属酸化物や Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有させなくとも、紡糸時の失透を抑制でき、失透温度が紡糸温度を超えず、その差が70°C以上となって、ガラスの纖維化が容易となり、工業的に大量生産が可能となる。また、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないあるいは含有しても2モル%以下であるため、アルカリ金属イオンがほとんど溶出しない。

次に本発明のガラス組成物の各成分について、上記のように限定した理由を説明する。

SiO_2 はガラスの骨格構造を形成する成分であり、その含有量は50～60モル%である。50モル%よりも少ないと、ガラスの機械的強度が著しく低下し、60モル%よりも多いと、失透しやすくなりガラス纖維化が困難となるため好ましくない。

Al_2O_3 はガラスを安定化させて失透を抑制する成分であり、その含有量は、0.1～10モル%、好ましくは0.2～7.5モル%である。0.1モル%よりも少ないと、失透しやすくなり、10モル%よりも多いと、耐アルカリ性が悪化するため好ましくない。

MgO 、 CaO 、 SrO 又は BaO のアルカリ土類酸化物は、溶融性を向上さ

せ、また、ガラスの粘度を下げ、ガラスの纖維化を容易にする成分である。MgO、CaO、SrO及びBaOの含量は、20～45%、好ましくは23～40%である。これらの含量が20%よりも少ないと、溶融性が悪くなり、またガラスの粘度が高くなつて、ガラスの溶融が困難になる。45%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。

また、MgOの含有量は、0～15%、好ましくは0～11%、CaOの含有量は、1～15%、好ましくは4～12.5%、SrOの含有量は、0～15%、好ましくは5.5～11.5%、BaOの含有量は、1～15%、好ましくは5.5～12%である。MgO、CaO、SrO又はBaOの各含有量が15%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。また、CaO、BaOの各含有量が1%よりも少ないと、溶融性が悪くなり、またガラスの粘度が高くなつて、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。

TiO₂は、耐アルカリ性及びガラスの機械的強度を向上させる成分である。この含有量は、0.5～20%、好ましくは6.5～13%である。TiO₂の含有量が、0.5%よりも少ないと、ガラスの耐アルカリ性や機械的強度が得られず、20%よりも多いと、失透温度が高くなつて、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。

ZrO₂は、耐アルカリ性、耐酸性及びガラスの機械的強度を向上させる成分である。この含有量は0.1～10%、好ましくは0.5～6.5%である。ZrO₂の含有量が、0.1%よりも少ないと、ガラスの耐アルカリ性、耐酸性及び機械的強度が得られず、10%よりも多いと、失透温度が高くなつて、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。

Li₂O、Na₂O又はK₂Oのアルカリ金属酸化物は、ガラスの溶融性を向上する成分であるとともに、ガラスの粘度を調整する成分であるが、これらの含量は0～2%、好ましくは0～1%である。これらの含量が2%を超えると、ガラスからのアルカリ金属イオンの溶出が多くなるため好ましくない。

また、本発明のガラス組成物は、Nb₂O₅及びLa₂O₃の含量が0～1%であり、好ましくはNb₂O₅及びLa₂O₃を実質的に含有しない方が良い。これらの含量が1%を超えると、ガラスの製造コストが高くなつて、またガラスが脆くなつて

、引張強度が低下するため好ましくない。

CaOに対するBaOの割合、BaO/CaOは、モル比で0.3～1.6、好ましくは0.75～1.45である。BaO/CaOがモル比で0.3よりも小さくても、もしくは1.6よりも大きくて、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。

CaOに対するSrOの割合、SrO/CaOは、モル比で0.3～2.0、好ましくは0.55～2.0である。SrO/CaOがモル比で0.3よりも小さくても、もしくは2.0よりも大きくて、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。

CaOに対するMgOの割合、MgO/CaOは、モル比で0～2.0、好ましくは0.3～1.6である。SrO/CaOがモル比で2.0よりも大きいと、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの纖維化が困難になるため好ましくない。

B₂O₃は、SiO₂と同様に、ガラスの骨格構造を形成する成分であり、ガラスの粘度を低くしてガラスの溶融温度を下げ溶融性を向上させる。その含有量は、0～10%であり、10%よりも多いと、失透しやすくなり、ガラスの纖維化が困難となるため好ましくない。

本発明のガラス組成物は、上記した以外の成分に加え、As₂O₃、SnO₂、ZnO、Sb₂O₃、F₂、P₂O₅等を適宜添加できる。

また、Fe₂O₃は、0.5%までであれば含有していても構わない。

本発明のガラス纖維は、上記したガラス組成物からなるため、それを補強材として用いたガラス纖維強化樹脂、具体的には鉄筋代替用途等に用いられるFRPロッド、コンクリート構造物等の補修に用いられる補強材、下水管等に用いられるガラス纖維強化樹脂管等の補強材、シートモールディングコンパウンド(SMC)に用いられる補強材、バルクモールディングコンパウンド(BMC)に用いられる補強材等のガラス纖維熱硬化性樹脂や、台所用品、サニタリー製品、自動車用部品、電機電子部品等に用いられるガラス纖維熱可塑性樹脂は、アルカリ金属イオンによってガラス纖維とマトリックス樹脂との接着が阻害されにくいため、ガラス纖維強化樹脂の初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。

また、本発明のガラス繊維は、FRPロッドの補強材として、又は下水管等に用いられるガラス繊維強化樹脂管の補強材として用いる場合には、表面に、シランカップリング剤及び、エポキシ樹脂又はポリエステル樹脂を含む集束剤を塗布してなることが好ましい。シランカップリング剤がガラス繊維の表面と接着しやすく、末端に樹脂と親和性の高い官能基が導入されてなるため、ガラス繊維の表面や集束剤中に含有するポリエステル樹脂やエポキシ樹脂、又はマトリックス樹脂とも強固に結合する。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂はガラス繊維強化樹脂のマトリックス樹脂である不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂等との接着性も良好である。

また、本発明のガラス繊維は、表面にメタクリルシラン及びウレイドシランを含む集束剤が塗布されてなると、マトリックス樹脂として不飽和ポリエステル又はビニルエステル樹脂を用いたガラス繊維強化樹脂の補強材として好適である。すなわち、メタクリルシランは、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂とガラス繊維表面との接着性を向上させ、ウレイドシランは、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂とガラス繊維表面との濡れ性を良くし、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂とガラス繊維表面との接着性の向上を助けるため、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂の機械的強度が向上し、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂がアルカリ性溶液や酸性溶液に曝されても、アルカリ性溶液や酸性溶液が浸透しにくくなるからである。

メタクリルシランは、固体分換算で集束剤中に0.2～1.0質量%含有させることが好ましく、0.2%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。また、ウレイドシランは、固体分換算で集束剤中に0.05～0.6質量%含有させることが好ましく、0.05%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。

また、本発明のガラス繊維は、表面にエポキシシラン及びウレイドシランを含む集束剤が塗布されてなると、マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いたガラス繊維強化樹脂の補強材として好適である。すなわち、エポキシシランは、エポキシ樹脂とガラス繊維表面との接着性を向上させ、ウレイドシランは、エポキ

シ樹脂とガラス纖維表面との濡れ性を良くし、エポキシ樹脂とガラス纖維表面との接着性の向上を助けるため、ガラス纖維強化熱硬化性樹脂の機械的強度が向上し、ガラス纖維強化熱硬化性樹脂がアルカリ性溶液や酸性溶液に曝されても、アルカリ性溶液や酸性溶液が浸透しにくくなるからである。

エポキシシランは、固体分換算で集束剤中に0.2～1.0質量%含有させることが好ましく、0.2%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。またウレイドシランは、固体分換算で集束剤中に0.05～0.6質量%含有させることが好ましく、0.05%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。

メタクリルシランとしては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが、エポキシシランとしては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが、ウレイドシランとしては、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランが好適である。

ポリエステル樹脂としては、ビスフェノールA系不飽和ポリエステル樹脂、脂肪族酸とグリコールから誘導される飽和ポリエステル樹脂、マレイン酸系不飽和ポリエステル樹脂等が好適である。また、エポキシ樹脂としては、分子量の小さい液状エポキシ樹脂が好適である。

また、本発明のガラス纖維は、下水管等の補修材であるシートモールディングコンパウンドの補強材として用いられる場合には、表面に、シランカップリング剤、酢酸ビニル樹脂及びカチオン柔軟剤を含む集束剤を塗布してなることが好ましい。また、シートモールディングコンパウンドの補強材として用いられるガラス纖維のシランカップリング剤としては特に限定はないが、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が好適である。

また、本発明のガラス纖維は、台所用品、サニタリー製品、自動車用部品、電機電子部品等に使用されるバルクモールディングコンパウンドの補強材又はガラス纖維強化熱可塑性樹脂の補強材として用いられる場合には、表面にメタクリルシラン、エポキシシラン、ウレイドシラン、アミノシラン、ビニルシラン、

スチリルシラン、アクリロキシシラン、クロロプロピルシラン、メルカプトシラン、スルフィドシラン及びイソシアネートシランの群から選択された少なくとも一種のシランカップリング剤を含む集束剤が塗布されてなると、これらのシランカップリング剤はガラス繊維の表面と接着しやすく、末端に樹脂と親和性の高い官能基が導入されるため、ガラス繊維の表面や集束剤中に含有する結束剤とも強固に結合し、ガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性に優れ、アルカリ性成分や酸性成分がガラス繊維とマトリックス樹脂との界面に浸透しにくい。また、表面にエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、イソシアネート樹脂、アクリル樹脂、変性ポリプロピレン樹脂、酢酸ビニル樹脂及びポリエステル樹脂の群から選択された少なくとも一種の結束剤を含む集束剤が塗布されてなることが好ましい。これらの結束剤はマトリックス樹脂との接着性に優れるため、アルカリ性成分や酸性成分がガラス繊維とマトリックス樹脂との界面に浸透しにくい。

また、本発明のガラス繊維に対する集束剤の付着量は、0.1～2.0質量%であると好ましく、0.1質量%よりも少ないとガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性が乏しくなり、機械的強度が向上する効果が小さく、またガラス繊維強化樹脂、具体的には鉄筋代替用途等に用いられるFRPロッド、コンクリート構造物等の補修材、下水管等のガラス繊維強化樹脂管、シートモールディングコンパウンド(SMC)、バルクモールディングコンパウンド(BMC)、ガラス繊維熱可塑性樹脂がアルカリ性溶液や酸性溶液に曝された場合に、アルカリ性溶液や酸性溶液が浸透するのを抑制する効果が小さくなる。さらに、ガラスモノフィラメントの保護効果が小さくなるため、ガラスクロス、ガラス繊維強化樹脂管、シートモールディングコンパウンド、バルクモールディングコンパウンド、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂を製造する際に、ガラスモノフィラメント破断によるトラブルが発生しやすい。また、2.0質量%よりも多くても、上記した効果が向上せず、経済性や省資源の観点から好ましくない。

本発明で使用する集束剤には、シランカップリング剤や結束剤の他に、動植物油、パラフィンワックス、潤滑剤、帯電防止剤等を必要に応じて添加してもよい。

本発明のFRPロッドは、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝さ

れても、機械的強度が劣化しにくくなる。そのため、コンクリートの補強材として使用される鉄筋の代替材料として好適である。

本発明のガラスクロスは、上記したガラス繊維を用いてなるため、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、アルカリ金属イオンが溶出しにくく、樹脂との接着性が良好でセメント系材料の補修材における補強材として好適である。

本発明のセメント系材料の補修材は、上記したガラスクロスを補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、アルカリ性の環境下、すなわちセメント中のアルカリ成分に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。尚、セメント系材料とは、コンクリートやモルタルを指し、補修材とは、コンクリート又はモルタルのひび割れを補修するために、樹脂モルタルやエポキシ樹脂、アクリル樹脂等のマトリックス材中にガラスクロスを含浸させたものである。

本発明のガラス繊維強化樹脂管は、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。

また、ガラス繊維強化樹脂管の代表例としては、下水管がある。下水管は、下水中の有機物が溶存酸素を消費して分解されることによって生成された硫化水素が空気中の好気性硫黄酸化細菌によって硫酸化し、下水が酸性化するため、高い耐酸性が要求されている。本発明の下水管は、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、下水が酸性化しても腐食が進行しにくく、下水管が割れて漏水する虞がなく耐久性が高い。また、初期の機械的強度も高く、耐アルカリ性に優れる。

また、本発明のガラス繊維強化樹脂管において用いられるマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂以外にも熱可塑性樹脂を用いることができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等が使用でき、熱可塑性樹脂としてはポリプロピレン樹脂樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスルホン樹脂等が使用できる。

また、ガラス繊維強化樹脂管のガラス繊維の含有率は、50～80質量%であると好ましい。

また、本発明のガラス繊維強化樹脂管は、ガラス繊維からなる複数本のガラスロービングを1本に集束したガラスロービングの束を樹脂槽に浸漬して樹脂を含浸

させ、回転マンドレルに巻きつけて熱硬化させる、いわゆるフィラメントワインディング法や、パイプ状の型を回転させ、その内部に注ぎ込んだ、チョップドストランド、マット、クロス等の形状をしたガラス繊維とマトリックス樹脂とを遠心力によってパイプ状の型内面に付着させ熱硬化させる、いわゆる遠心法によって作製することができる。

また、本発明のシートモールディングコンパウンドは、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。特に下水管の補修材（管ライニング材）として用いられる場合には、下水中の有機物が溶存酸素を消費して分解されることによって生成された硫化水素が空気中の好気性硫黄酸化細菌によって硫酸化し下水が酸性化しても腐食されにくく、補修面が割れて漏水する虞がない。

また、本発明のシートモールディングコンパウンドのマトリックス樹脂は、特に限定はないが、耐酸性の高い不飽和ポリエステル樹脂であると好ましく、収縮低減剤、無機充填材、硬化剤等を含む。

また、本発明のシートモールディングコンパウンドのガラス繊維の含有量は、20～70質量%であると好ましい。

本発明のバルクモールディングコンパウンドは、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくい。そのため、台所用品、サニタリー製品、自動車用部品、電機電子部品等の用途に好適である。

マトリックス樹脂としては、酸、アルカリに対する耐腐食性が高い不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂が好ましい。

本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂は、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくい。そのため、台所用品、サニタリー製品、自動車用部品、電機電子部品等の用途に好適である。

マトリックス樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹

脂、A B S樹脂、A S樹脂、ポリアセタール樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、液晶ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂が使用できる。特に、ポリプロピレン樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、又はポリアリーレンサルファイド樹脂であると、耐酸性及び耐アルカリ性に優れ好ましい。

発明の実施するための最良の形態

次に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

表1～3は本発明のガラス纖維の実施例A～Pを、表4はガラス纖維の比較例Q～Vを示す。また、表5は、本発明のF R Pロッドの実施例1～4を、表6はF R Pロッドの比較例1、2を示す。また、表7、8は、本発明のセメント系材料の補修材の実施例5～13を、表9はセメント系材料の補修材の比較例3～6を示す。また、表10、11は本発明のガラス纖維強化樹脂管の実施例14～22を、表12はガラス纖維強化樹脂管の比較例7～10を示す。また、表13、14は本発明のシートモールディングコンパウンドの実施例23～31を、表15はシートモールディングコンパウンドの比較例11～14を示す。また、表16、17は本発明のガラス纖維強化熱可塑性樹脂の実施例32～41を、表18はガラス纖維強化熱可塑性樹脂の比較例15～18を示す。

【表1】

実施例	A	B	C	D	E
S i O ₂	57.7	54.8	52.6	50.4	58.5
A l ₂ O ₃	1.5	3.6	2.3	0.6	4.7
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—
M g O	—	7.6	8.6	8.0	6.5
C a O	9.6	7.7	7.1	9.7	4.3
S r O	9.7	7.7	8.2	9.5	7.6
B a O	10.0	7.6	6.5	11.6	5.6
T i O ₂	9.6	9.2	8.6	7.0	11.3
Z r O ₂	1.9	1.8	6.1	3.2	1.5
L i ₂ O	—	—	—	—	—
N a ₂ O	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—
N b ₂ O ₅	—	—	—	—	—
L a ₂ O ₃	—	—	—	—	—
B a O / C a O	1.04	0.99	0.92	1.20	1.30
S r O / C a O	1.01	1.00	1.15	0.98	1.77
M g O / C a O	0.00	0.99	1.21	0.82	1.51
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	—	—	—	—	—
MgO+CaO+SrO+BaO	29.3	30.6	30.4	38.8	24.0
ガラス繊維					
紡糸温度 T _x (°C)	1155	1162	1172	1156	1184
失透温度 T _y (°C)	1084	1081	1095	1078	1110
T _x -T _y (°C)	71	81	77	78	74
耐アルカリ性 (%)	0.6	0.7	0.2	0.5	0.6
耐酸性 (%)	0.8	1.0	0.7	0.9	1.0
アルカリ溶出量 (mg)	0	0	0	0	0
引張強度 (MPa)	1150	1100	1100	1050	1150

【表2】

実施例	F	G	H	I	J
S i O ₂	52.8	56.3	54.3	51.2	50.6
A l ₂ O ₃	7.2	1.5	0.3	1.2	1.0
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—
M g O	6.3	8.2	4.9	10.6	5.8
C a O	5.6	6.8	12.2	7.7	9.8
S r O	11.1	6.9	7.1	5.9	10.9
B a O	8.0	7.7	9.7	10.3	7.5
T i O ₂	7.8	9.8	10.2	8.2	12.6
Z r O ₂	1.2	2.3	1.0	4.7	1.3
L i ₂ O	—	—	—	0.2	0.1
N a ₂ O	—	0.5	—	—	0.2
K ₂ O	—	—	0.3	—	0.2
N b ₂ O ₅	—	—	—	—	—
L a ₂ O ₃	—	—	—	—	—
B a O / C a O	1.43	1.13	0.80	1.34	0.77
S r O / C a O	1.98	1.01	0.58	0.77	1.11
M g O / C a O	1.13	1.21	0.40	1.38	0.59
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	—	0.5	0.3	0.2	0.5
MgO+CaO+SrO+BaO	31.0	29.6	33.9	34.5	34.0
ガラス織維	紡糸温度 T _x (°C)	1158	1174	1158	1153
	失透温度 T _y (°C)	1085	1098	1088	1082
	T _x -T _y (°C)	73	76	70	71
	耐アルカリ性 (%)	0.8	0.5	0.6	0.3
	耐酸性 (%)	1.3	1.2	0.9	0.8
	アルカリ溶出量 (mg)	0	<0.01	<0.01	<0.01
	引張強度 (MPa)	1100	1150	1100	1100
					1050

【表3】

実施例	K	L	M	N	O	P
S i O ₂	53.5	52.4	56.3	53.5	50.5	52.6
A l ₂ O ₃	5.1	2.1	1.4	2.7	3.4	3.6
B ₂ O ₃	—	5.7	—	—	7.4	2.1
M g O	7.4	7.2	8.0	8.7	6.0	7.7
C a O	6.1	7.5	6.4	7.8	5.8	7.6
S r O	7.4	7.2	7.0	7.0	6.9	7.7
B a O	7.8	7.6	8.1	7.1	6.7	7.7
T i O ₂	10.3	9.1	8.3	10.5	7.1	9.2
Z r O ₂	2.4	1.2	3.6	0.9	4.9	1.8
L i ₂ O	—	—	—	—	0.5	—
N a ₂ O	—	—	0.6	1.4	0.6	—
K ₂ O	—	—	0.3	0.4	0.2	—
N b ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—
L a ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
B a O / C a O	1.28	1.02	1.27	0.91	1.15	0.99
S r O / C a O	1.21	0.96	1.09	0.91	1.20	1.00
M g O / C a O	1.21	0.96	1.25	1.12	1.04	0.99
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	—	—	0.9	1.8	1.3	—
MgO+CaO+SrO+BaO	28.7	29.5	29.5	30.6	25.4	30.7
ガラス織維	紡糸温度 T _x (°C)	1170	1151	1143	1136	1140
	失透温度 T _y (°C)	1078	1078	1071	1062	1068
	T _x -T _y (°C)	92	73	72	74	72
	耐アルカリ性 (%)	0.4	0.7	0.5	0.7	0.5
	耐酸性 (%)	1.0	1.1	1.0	1.5	1.3
	アルカリ溶出量 (mg)	0	0	<0.01	<0.01	0
	引張強度 (MPa)	1100	1050	1100	1050	1100

【表4】

比較例	Q	R	S	T	U	V
SiO_2	58.0	52.6	53.5	54.0	57.0	65.2
Al_2O_3	—	0.8	1.4	1.0	8.6	—
B_2O_3	—	—	—	—	5.7	—
MgO	—	—	9.6	—	1.2	—
CaO	5.7	8.6	15.6	7.0	26.0	1.0
SrO	5.8	5.7	3.9	7.0	0.1	—
BaO	11.5	14.3	4.3	15.0	—	—
TiO_2	7.0	10.9	8.8	12.5	1.0	3.4
ZrO_2	5.0	2.3	2.9	3.5	—	12.0
Li_2O	—	—	—	—	0.2	2.7
Na_2O	7.0	—	—	—	0.2	12.3
K_2O	—	—	—	—	—	3.4
Nb_2O_5	—	3.2	—	—	—	—
La_2O_3	—	1.6	—	—	—	—
BaO/CaO	2.02	1.66	0.28	2.14	—	—
SrO/CaO	1.02	0.66	0.25	1.00	0.00	—
MgO/CaO	0.00	0.00	0.62	0.00	0.05	—
$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	7.0	—	—	—	0.4	18.4
$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	23.0	28.6	33.4	29.0	27.3	1
ガラス織維	紡糸温度 T_x (°C)	1109	1170	1100	1132	1187
	失透温度 T_y (°C)	1034	1070	1194	1204	1039
	T_x-T_y (°C)	75	100	-94	-72	148
	耐アルカリ性 (%)	0.5	0.2	0.5	0.2	1.8
	耐酸性 (%)	1.8	1.3	0.6	0.8	20.6
	アルカリ溶出量 (mg)	0.05	0	0	0	<0.01
	引張強度 (MPa)	1100	1000	—	—	1200
						1000

表1～4の実施例A～P及び比較例Q～Vのガラス織維は、以下のようにして作製した。

まず、表中のガラス組成となるように秤量し調合したガラス原料バッチを白金製坩堝に入れ、電気炉を用いて1500°Cで約4時間溶融した。尚、均質なガラスを得るために、ガラス溶融の途中で攪拌棒を用いてガラス融液を攪拌した。

その後、ガラス融液をカーボン治具に流し込むことによってガラス成形体を得た。

次いで、上記のガラス成形体をガラス織維製造炉に投入後、紡糸温度で紡糸して

繊維径 1.3 μm のガラスフィラメントを 800 本集束してガラスストランド（ガラス繊維）を作製した。

【表 5】

FRT ロッド		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ガラス繊維		A	B	C	D
集束剤付着量（質量%）		0.5	0.5	0.5	0.5
集束剤 (質量%)	メタクリル シラン	0.3	0.4	—	0.6
	エポキシシラン	—	—	0.4	—
	ウレイドシラン	0.4	0.3	0.3	0.4
	アミノシラン	—	—	—	—
	ポリエステル 樹脂	4	—	—	2
	エポキシ樹脂	—	4	4	2
マトリックス樹脂		ビニルエス テル樹脂	ビニルエス テル樹脂	エポキシ 樹脂	ビニルエス テル樹脂
引張強度 (MPa)	常態	1189	1192	1201	1183
	耐アルカリ性 30日後	1183	1170	1194	1168
	耐酸性 60日後	1172	1175	1188	1163
	耐酸性 30日後	1180	1178	1192	1173
	耐酸性 60日後	1175	1177	1190	1170

【表6】

F R P ロッド		比較例 1	比較例 2
ガラス繊維		U	V
集束剤付着量 (質量%)		0.5	0.5
集束剤 (質量%)	メタクリル シラン	0.4	0.6
	エポキシシラン	—	—
	ウレイドシラン	0.3	0.4
	アミノシラン	—	—
	ポリエステル 樹脂	—	2
	エポキシ樹脂	4	2
マトリックス樹脂		ビニルエス テル樹脂	ビニルエス テル樹脂
引張強度 (MPa)	常態	1225	1120
	耐アルカリ性	30日後 60日後	919 675
	耐酸性	30日後 60日後	1021 782
			1029 909

表1、2の実施例1～4及び比較例1、2のF R P ロッドは、以下のようにして作製した。

上記のガラス成形体をガラス繊維製造炉に投入後、紡糸温度で紡糸した繊維径13μmのガラスフィラメントの表面に、表1、2に示す集束剤を、アプリケーターを用いてその付着量が0.5質量%となるように塗布し、ガラスフィラメントを800本集束したガラスストランドを、紙管に巻き取ってケーキを作製した。ケーキの外層から解舒した8本のガラスストランドを束ねてガラスロービングを作製した。さらに、このガラスロービングを23本束ねて、ビニルエステル樹脂(昭和高分子製R I P O X Y R 8 0 2)又はエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業製E P I C L O N 8 5 0)を用いて引抜成形法により、ガラス繊維の含有量が66体積%で、直径6mm、長さ40cmの丸棒状の一方向に強化した実施例1～4及び比較例1、2のF R P ロッドを得た。

【表7】

ガラス繊維強化樹脂板		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ガラス繊維		A	B	C	D	E
引張強度 /MPa	常態	116	114	113	110	116
	30日後 (耐アルカリ性)	113	112	110	107	114
	30日後 (耐酸性)	113	111	111	108	113

【表8】

ガラス繊維強化樹脂板		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
ガラス繊維		F	G	H	I
引張強度 /MPa	常態	113	116	112	114
	30日後 (耐アルカリ性)	111	114	110	112
	30日後 (耐酸性)	110	115	108	111

【表9】

ガラス繊維強化樹脂板		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ガラス繊維		Q	R	U	V
引張強度 /MPa	常態	104	101	116	99
	30日後 (耐アルカリ性)	91	86	84	88
	30日後 (耐酸性)	90	84	83	87

表7、8の実施例5～13及び比較例3～6のガラス繊維強化樹脂板は、以下のようにして作製した。

表面に澱粉、潤滑剤、界面滑性剤、カチオン柔軟剤及び防腐剤を含有する集束剤を、アプリケーターを用いてその付着量が1.0質量%となるように塗布した繊維径13μmのガラスフィラメントを400本集束したガラストランドを、紙管に巻き取ってケーキを作製した。ケーキの外層からガラストランドを解舒し、0.72の撚りを掛けながら風乾したガラスヤーンをボビンに巻取った。次に、ボビンの外層から解舒したガラスヤーンを用いて、エアージェット織機で平織りし、経糸と径糸が同密度の230g/m²のガラスクロスを作製した。このガラスクロスを

350～400°Cでヒートクリーニングし、有機シラン溶液に浸漬し、120°Cで数分間乾燥し、有機シランが1質量%程度塗布されたガラスクロスを得た。最後に、このガラスクロスをビニルエステル樹脂（昭和高分子製R I P O X Y R 8 0 2）に含浸させ、ガラス繊維の含有量が15体積%となるように調整し、J I S K 7 0 5 4に記載の形状と寸法を有する実施例5～13及び比較例3～6のガラス繊維強化樹脂板を得た。尚、このガラス繊維強化樹脂板は、セメント系材料の補修材としての性能を確かめるために調整されたものである。

【表10】

ガラス繊維強化樹脂管		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
ガラス繊維		A	B	C	D	E
管体強度 /MPa	常態	655	645	642	643	658
	30日後 (耐アルカリ性)	648	637	633	637	652
	30日後 (耐酸性)	642	639	629	637	652

【表11】

ガラス繊維強化樹脂管		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
ガラス繊維		F	G	H	I
管体強度 /MPa	常態	647	653	649	645
	30日後 (耐アルカリ性)	642	639	635	631
	30日後 (耐酸性)	637	647	643	630

【表12】

ガラス繊維強化樹脂管		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ガラス繊維		Q	R	U	V
管体強度 /MPa	常態	618	572	650	585
	30日後 (耐アルカリ性)	524	491	488	483
	30日後 (耐酸性)	530	504	478	492

表10～12の実施例14～22及び比較例7～10のガラス繊維強化樹脂管

は、以下のようにして作製した。

表面にメタクリルシラン及びエポキシ樹脂を含有する集束剤を、アプリケーターを用いてその付着量が0.5質量%となるように塗布した纖維径 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ のガラスフィラメントを800本集束したガラスストランドを、紙管に巻き取ってケーキを作製した。ケーキの外層から解剖した8本のガラスストランドを束ねてガラスロービングを作製した。このガラスロービングを、ビニルエステル樹脂（昭和高分子製RIP OXY R 802）を用いてフィラメントワインディング成形法により、ガラス纖維の含有量が45体積%となるように調整し、内径が80mm、肉厚が3mmの実施例14～22及び比較例7～10のガラス纖維強化樹脂管を得た。

【表13】

SMC板		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
ガラス纖維		A	B	C	D	E
曲げ強度 /MPa	常態	175	174	174	173	175
	30日後 (耐アルカリ性)	172	170	172	171	171
	1000時間後 (耐酸性)	172	172	171	170	172

【表14】

SMC板		実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
ガラス纖維		F	G	H	I
曲げ強度 /MPa	常態	174	175	173	174
	30日後 (耐アルカリ性)	170	171	170	171
	1000時間後 (耐酸性)	171	172	171	172

【表15】

SMC板		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
ガラス纖維		Q	R	U	V
曲げ強度 /MPa	常態	168	156	177	160
	30日後 (耐アルカリ性)	142	134	127	132
	1000時間後 (耐酸性)	150	139	112	135

表13～15の実施例23～31及び比較例11～14のSMC板は、以下のようにして作製した。

表面にメタクリルシラン及び酢酸ビニル樹脂を含有する集束剤を、アプリケーターを用いてその付着量が1.0質量%となるように塗布した繊維径13μmのガラスフィラメントを200本集束したガラストランドを、紙管に巻き取ってケーキを作製した。ケーキの外層から解舒したガラストランドを複数本束ねて4000texのガラスロービングを作製した。このガラスロービングを、カットスピード50m/分で1インチの長さに切断したガラスチョップドストランドを、ガラス繊維の含有量が16体積%となるように、75質量部の不飽和ポリエステル樹脂、25質量部の収縮低減剤、60質量部の炭酸カルシウム、60質量部の水酸化アルミニウム、5質量部の顔料、1質量部の硬化剤及び0.03質量部の重合禁止剤からなるシートモールディング用樹脂組成物に常法により含浸させた後、40°Cで10時間熟成させ、140°C、9MPaの圧力で4分間プレス成型し、切断加工することによって、厚さが3mm、幅が25mm、長さが80mmの実施例23～31及び比較例11～14のSMC板を得た。

【表16】

BMC板		実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
ガラス繊維		A	B	C	D	E
曲げ強度 /MPa	常態	120	119	120	119	119
	30日後 (耐アルカリ性)	102	107	101	106	103
	100日後 (耐酸性)	105	104	102	104	105

【表17】

BMC板		実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
ガラス繊維		F	G	H	I
曲げ強度 /MPa	常態	118	119	118	120
	30日後 (耐アルカリ性)	103	100	105	101
	100日後 (耐酸性)	105	103	104	102

【表18】

BMC板		比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
ガラス繊維		Q	R	U	V
曲げ強度 /MPa	常態	109	120	121	101
	30日後 (耐アルカリ性)	80	79	82	83
	100日後 (耐酸性)	80	83	88	82

表16～18の実施例32～40及び比較例15～18のBMC板は、以下のようにして作製した。

表面に、アミノシラン及び酢酸ビニル樹脂を含有する集束剤を、アプリケーターを用いて、その付着量が0.5質量%になるように塗布し、繊維径10μmのガラスフィラメントを800本集束したガラスストランドを、紙管に巻き取ってケーキを作製した。このケーキからガラスストランドを解舒しながら、6mmの長さに切断し、乾燥することによってガラスチョップドストランドを得た。さらに、このガラスチョップドストランドを、ガラス繊維の含有量が10体積%となるように、6.5質量部の不飽和ポリエステル樹脂、3.4質量部の収縮低減剤、2.50質量部の炭酸カルシウム、5質量部の顔料、1.5質量部の硬化剤及び0.08質量部の重合禁止剤からなるバルクモールディング用樹脂組成物と、ニーダーを用いて混練、熟生後、射出成型により、実施例32～40及び比較例15～18のBMC板を得た。

【表19】

FRTP板		実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
ガラス繊維		A	B	C	D	E
集束剤付着量(質量%)		0.5	0.5	0.5	0.5	1.3
集束剤 (質量%)	アミノシラン	1	1	1	0.5	2
	変性ポリプロピレン樹脂	4	4	4	4	10
	ウレタン樹脂	1	1	1	1	2
	エポキシ樹脂	—	—	—	—	—
マトリックス樹脂		ポリプロピレン樹脂	ポリプロピレン樹脂	ポリプロピレン樹脂	ポリプロピレン樹脂	ポリプロピレン樹脂
引張強度 (MPa)	常態	95	95	95	93	98
	耐アルカリ性 500H後	59	60	59	58	63
	耐アルカリ性 1000H後	50	51	51	49	53
	耐酸性 500H後	74	75	75	73	78
	耐酸性 1000H後	61	60	60	59	64

【表20】

FRTP板		実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
ガラス繊維		A	B	C	D	E
集束剤付着量(質量%)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.4
集束剤 (質量%)	アミノシラン	1	1	1	1	0.5
	変性ポリプロピレン樹脂	—	—	—	—	—
	ウレタン樹脂	4	4	4	4	2
	エポキシ樹脂	4	4	4	4	2
マトリックス樹脂		ポリフェニレンサルファイト樹脂	ポリフェニレンサルファイト樹脂	ポリフェニレンサルファイト樹脂	ポリフェニレンサルファイト樹脂	ポリフェニレンサルファイト樹脂
引張強度 (MPa)	常態	183	183	184	183	184
	耐アルカリ性 500H後	121	122	123	121	120
	耐アルカリ性 1000H後	103	102	103	103	100
	耐酸性 500H後	149	150	148	151	149
	耐酸性 1000H後	122	122	121	125	119

【表21】

		比較例19	比較例20	比較例21	比較例22
ガラス繊維		U	V	U	V
集束剤付着量(質量%)		0.5	0.5	0.8	0.8
集束剤 (質量%)	アミノシラン	1	1	1	1
	変性ポリプロピレン樹脂	4	4	—	—
	ウレタン樹脂	1	1	4	4
	エポキシ樹脂	—	—	4	4
マトリックス樹脂		ポリプロピレン樹脂	ポリプロピレン樹脂	ポリフェニレンサルファイト樹脂	ポリフェニレンサルファイト樹脂
引張強度 (MPa)	常態	95	85	183	151
	耐アルカリ性	500H後	54	46	110
		1000H後	41	43	77
	耐酸性	500H後	68	58	133
		1000H後	46	49	98
					99

表19～21の実施例41～50及び比較例19～22のFRTP板は、以下のようにして作製した。

表面に、表19～21に示す集束剤を、アプリケーターを用いて表中の付着量になるように塗布し、繊維径13μmのガラスフィラメントを800本集束したガラスストランドを、紙管に巻き取ってケーキを作製した。このケーキからガラスストランドを解説しながら、3mmの長さに切断し、乾燥することによってガラスショップドストランドを得た。さらに、このガラスショップドストランドと表に示すマトリックス樹脂とを、押出機を用いて混練し、ペレタイザーを用いてペレット化した後、このペレットを射出成形することによって、実施例41～50及び比較例19～22のFRTP板を作製した。尚、FRTP板中のガラス繊維の含有量は、実施例41～45及び比較例19、20では13体積%であり、実施例46～50及び比較例21、22では26体積%であった。また、混練及び射出成形の温度は、実施例41～45及び比較例19、20においては、共に250°Cであり、実施例46～50及び比較例21、22においては、共に320°Cであった。

表1～3から明らかなように、実施例A～Pのガラス繊維は、多量のZrO₂やTiO₂を含有するにもかかわらず、CaOに対するBaOのモル比、BaO/C

a Oが適切であるため、アルカリ金属酸化物やNb₂O₅やLa₂O₃をほとんど含有させなくても、紡糸時の失透を抑制でき、失透温度（T_y）が紡糸温度（T_x）を超えず、その差（T_x-T_y）が70°C以上となった。また、ZrO₂やTiO₂を多く含有しているため耐アルカリ性や耐酸性に優れ、Nb₂O₅やLa₂O₃を含有しないため、引張強度が高かった。また、アルカリ金属酸化物が2%以下であるため、アルカリ溶出が少なかった。そのため、実施例1～4のFRPロッド、実施例5～13のガラス繊維樹脂板、実施例14～22のガラス繊維樹脂管、実施例23～31のSMC板、実施例32～40のBMC板及び実施例41～50のFRT板は、初期の機械的強度が高く、耐アルカリ性溶液及び耐酸性溶液に長期間浸漬した後の機械的強度の低下が抑制されていた。

それに対し、比較例Qのガラス繊維は、アルカリ金属酸化物を7%も含有しているため、紡糸温度と失透温度の差は大きいものの、ガラスからのアルカリ溶出量が多かった。そのため、比較例3のガラス繊維樹脂板、比較例7のガラス繊維樹脂管、比較例11のSMC板及び比較例15のBMC板は、初期の機械的強度が低かった。また、比較例Rのガラス繊維は、Nb₂O₅やLa₂O₃を含有しているため、紡糸温度と失透温度の差は大きいものの、ガラスの引張強度が低かった。そのため、比較例4のガラス繊維樹脂板、比較例8のガラス繊維樹脂管、比較例12のSMC板及び比較例16のBMC板は、初期の機械的強度が低かった。比較例Sのガラス繊維は、BaO/CaOがモル比で0.3よりも小さく、また比較例Tのガラス繊維は、BaO/CaOが1.6よりも大きいため、失透温度が紡糸温度よりも高かく、紡糸できなかつた。比較例Uのガラス繊維は、ZrO₂を含有していないため、耐アルカリ性及び耐酸性が悪かつた。そのため、比較例1のFRPロッド、比較例5のガラス繊維樹脂板、比較例9のガラス繊維樹脂管、比較例13のSMC板、比較例17のBMC板及び比較例19、21のFRT板は、耐アルカリ性溶液及び耐酸性溶液に長期間浸漬した後の機械的強度が著しく低下していた。比較例Vのガラス繊維は、アルカリ金属酸化物を18.4%も含有しているため、ガラスからのアルカリ溶出量が多かつた。そのため、比較例1のFRPロッド、比較例6のガラス繊維樹脂板、比較例10のガラス繊維樹脂管、比較例14のSMC板、比較例18のBMC板及び比較例20、22のFRT板は、初期の機械的強度が低

く、耐アルカリ性溶液及び耐酸性溶液に長期間浸漬した後の機械的強度も著しく低下していた。

尚、表中の各特性は、次のようにして求めた。

紡糸温度（融液粘度が 10^3 ポイズとなる温度）は、各ガラス成形体の一部を切り出して再度白金坩堝内で加熱溶融し、白金球引き上げ法により測定した。

失透温度は、各ガラス成形体の一部を切り出して粉碎し、 $297\sim500\mu m$ の粒度にしたガラス粉末を充填した白金製の容器を温度勾配炉に入れ、16時間保持する。その後、これを取り出し、顕微鏡により析出結晶を観察し、結晶が析出した最高温度である失透温度を測定した。

耐アルカリ性及び耐酸性は、各ガラス成形体の一部を切り出して粉碎し、 $297\sim500\mu m$ の粒度にしたガラス粉末を、耐アルカリ性の場合は10質量%のNaOH水溶液 $100ml$ 中に浸漬し、耐酸性の場合は10質量%のHCl水溶液 $100ml$ 中に浸漬し、 $80^\circ C$ で16時間振とうした際の質量減少率（質量%）によって評価した。

アルカリ溶出量は、JIS R 3502に基づいて測定した。

ガラス繊維の引張強度は、上記したガラストランドを用い、JIS R 3420に基づいて測定した。

また、FRPロッドの常態での引張強度、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に $40^\circ C$ で30日間及び60日間浸漬した後の引張強度及び、5質量%の硫酸水溶液に $40^\circ C$ で30日間及び60日間浸漬した後の引張強度は、室温を $20\pm5^\circ C$ にし、載荷速度 $5mm/min$ で、また、ガラス繊維強化樹脂板の常態での引張強度、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に $40^\circ C$ で30日間浸漬した後の引張強度及び、5質量%の硫酸水溶液に $40^\circ C$ で30日間浸漬した後の引張強度は、JIS K 7054に基づき、また、ガラス繊維強化樹脂管の常態での管体強度、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に $40^\circ C$ で30日間浸漬した後の管体強度及び、5質量%の硫酸水溶液に $40^\circ C$ で30日間浸漬した後の管体強度は、JIS K 6911に基づき、また、SMC板の常態での曲げ強度、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に $40^\circ C$ で30日間浸漬した後の曲げ強度及び、10質量%の硫酸水溶液に $60^\circ C$ で1000時間浸漬した後の曲げ強度は、JIS K 7055に基づき、また、BMC板の常

態での曲げ強度、25質量%水酸化ナトリウム水溶液に25°Cで30日間浸漬した後の曲げ強度及び、80質量%の硫酸水溶液に25°Cで100日間浸漬した後の曲げ強度は、JIS K 6911に基づき、また、FRTP板の常態での引張強度、10質量%の水酸化ナトリウム水溶液に80°Cで500時間又は1000時間浸漬した後の引張強度及び、10質量%の硫酸水溶液に80°Cで500時間又は1000時間浸漬した後の引張強度は、ASTM D 638に基づきインストロン万能試験機4204を用いて測定した。尚、FRPロッドは、その両端に変位制御型試験機に固定するための長さ10cmのつかみ部分を有し、そのつかみ部分の表面には、固定時の保護のため不飽和ポリエスチル樹脂を被覆し、その不飽和ポリエスチル樹脂の表面に滑り止めのための鉄粉を付着させてある。引張強度試験は、1条件あたり10本のFRPロッドを行い、引張強度はその平均値とした。またFRPロッドは、つかみ部分以外の中央部(20cm)のみアルカリ性溶液又は酸性溶液に浸漬した後、これらの溶液から取り出し蒸留水で洗浄後、1日間デシケータ中で乾燥させた後に強度試験に供した。ガラス繊維強化樹脂板は、強度測定装置に固定するためのつかみ部と、アルカリ性溶液又は酸性溶液に浸漬する平行部分を有する。また、ガラス繊維強化樹脂板、ガラス繊維強化樹脂管、SMC板、BMC板及びFRTP板は、アルカリ性溶液又は酸性溶液に浸漬した後、これらの溶液から取り出し蒸留水で洗浄後、1日間デシケータ中で乾燥させた後に強度試験に供した。

請求の範囲

1. モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 MgO + $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラス組成物。
2. モル%で、 MgO を0～15%、 CaO を1～15%、 SrO を0～15%、 BaO を1～15%含有する請求の範囲1に記載のガラス組成物。
3. モル%で、 Nb_2O_5 と La_2O_3 の含量が0～1%である請求の範囲1又は2に記載のガラス組成物。
4. SrO/CaO がモル比で0.3～2.0である請求の範囲1～3の何れかに記載のガラス組成物。
5. MgO/CaO がモル比で0～2.0である請求の範囲1～4の何れかに記載のガラス組成物。
6. 請求の範囲1～5の何れかに記載のガラス組成物からなるガラス繊維。
7. 請求の範囲6に記載のガラス繊維を補強材として用いたガラス繊維強化樹脂。
8. 請求の範囲6に記載のガラス繊維を補強材として用いたガラス繊維強化熱硬化性樹脂。
9. 請求の範囲6に記載のガラス繊維を補強材として用いたFRPロッド。
10. 請求の範囲6に記載のガラス繊維を用いたガラスクロス。
11. 請求の範囲10に記載のガラスクロスを補強材として用いたセメント系材料の補修材。
12. 請求の範囲6に記載のガラス繊維を補強材として用いたガラス繊維強化樹脂管。
13. 請求の範囲6に記載のガラス繊維を補強材として用いた下水管。
14. 請求の範囲6に記載のガラス繊維を補強材として用いたシートモールディングコンパウンド。

15. 請求の範囲 6 に記載のガラス繊維を補強材として用いたバルクモールディングコンパウンド。

16. 請求の範囲 6 に記載のガラス繊維を補強材として用いたガラス繊維強化熱可塑性樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C03C3/087, C03C3/097, C03C13/02, C08K7/14, B29B11/16,
B29C70/10, C04B14/42//B29K309:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C03C3/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INTERGLAD Ver.5

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0500325 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.), 26 August, 1992 (26.08.92), Claim 1; page 1, lines 3 to 6; page 3, lines 36 to 37; tables 1 to 3 & CA 2061502 A1 & JP 5-85767 A Claim 1; column 1, lines 22 to 27; column 3, lines 25 to 29; tables 1 to 3	1-7 <u>3-16</u>
Y	JP 10-120438 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims 1 to 2; column 1, lines 36 to 45; column 4, lines 30 to 47 (Family: none)	3-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 December, 2003 (25.12.03)	Date of mailing of the international search report 20 January, 2004 (20.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13170

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-154843 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Column 7, line 25 to column 8, line 2 (Family: none)	7,8,14,16
A		<u>1-6</u>
Y	JP 2000-119406 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Column 1, lines 33 to 47; column 4, lines 18 to 25, 48 to column 5, line 18 (Family: none)	7,9-11,14,15
A		<u>1-6</u>
Y	JP 2000-247683 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 12 September, 2000 (12.09.00), Column 1, lines 33 to 41 (Family: none)	7,12,13
A		<u>1-6</u>
A	JP 5-155638 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claim 1; column 1, lines 14 to 18; column 3, line 15 to column 4, line 3; table 1 (Family: none)	1-8
P,X	JP 2003-246655 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 02 September, 2003 (02.09.03), Claims 8, 10; column 8, lines 16 to 48; tables 3 to 4 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C03C3/087, C03C3/097, C03C13/02,
C08K7/14, B29B11/16, B29C70/10,
C04B14/42, //B29K309:08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C03C3/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD Ver. 5

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 0500325 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS COMPANY, LIMITED) 1992. 08. 26, Claim 1, 第1頁第3行-第6行, 第3頁第36行-第37行, Table 1-3 & CA 20 61502 A1 & JP 5-85767 A (請求項1, 第 1欄第22行-第27行, 第3欄第25行-第29行, 表1-3)	1-7
Y		<u>3-16</u>

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 敬士

4 T 3386

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C(続き) .	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-120438 A (日本電気硝子株式会社) 1998. 05. 12, 請求項1-2, 第1欄第36行-第45行, 第4欄第30行-第47行 (ファミリーなし)	3-16
Y	JP 2002-154843 A (日東紡績株式会社) 2002. 05. 28, 第7欄第25行-第8欄第2行 (ファミリーなし)	7, 8 14, 16
<u>A</u>		<u>1-6</u>
Y	JP 2000-119406 A (株式会社日本触媒) 2000. 04. 25, 第1欄第33行-第47行, 第4欄第18行-第25行, 第4欄第48行-第5欄第18行 (ファミリーなし)	7, 9-11 14, 15
<u>A</u>		<u>1-6</u>
Y	JP 2000-247683 A (日東紡績株式会社) 2000. 09. 12, 第1欄第33行-第41行 (ファミリーなし)	7, 12 13
<u>A</u>		<u>1-6</u>
A	JP 5-155638 A (日本電気硝子株式会社) 1993. 06. 22, 請求項1, 第1欄第14行-第18行, 第3欄第15行-第4欄第3行, 表1 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP 2003-246655 A (日本電気硝子株式会社) 2003. 09. 02, 請求項8, 請求項10, 第8欄第16行-第48行, 表3-4 (ファミリーなし)	1-9